

© 2002 MicroPatent

## MicroPatent® MPI Legal Status Report (By Family)

### 1. JP6256714A 19940913 COATING COMPOSITION

**Assignee/Applicant:** KANSAI PAINT CO LTD

**Inventor(s) :** FUJIWARA HIDEAKI ; OKA SHIGEYOSHI ; MARUHASHI SHISHIAKI ; ITO SATORU

**Priority (No,Kind,Date) :** JP4346293 A 19930304 X

**Application(No,Kind,Date):** JP4346293 A 19930304

**IPC:** 5C 09D 175/04 A

**Language of Document:** NotAvailable

**Abstract:**

**PURPOSE:** To obtain a coating composition useful for a coating film product, having excellent chipping resistance, comprising a urethane modified polyester resin, a block polyisocyanate compound, a melamine resin, an epoxy resin and specific pigment.

**CONSTITUTION:** This coating composition comprises (A) 50-70wt.% of a urethane modified polyester resin, (B) 5- 20wt.% of a block polyisocyanate, (C) 10-30wt.% of a melamine resin (preferably mixture of imino group-containing melamine resin and etherified melamine resin), (D) 1- 10wt.% of an epoxy resin (preferably glycidyl ether of polyphenol) and (E) 200-300wt.% of pigment (preferably titanium white or diatomaceous earth) in the ratio of 43-75wt. %, preferably 45-60wt.% in the cured coating film. The preferable constitution ratio is 55-65wt.% of the component A, 8-15wt.% of the component B, 12-28wt.% of the component C, 3-6wt.% of the component D and 220-260wt.% of the component E. The components B and C act as a curing agent (cross-linking agent).

**Legal Status:** There is no Legal Status information available for this patent

---

JP1994256714A

1994-9-13

**Bibliographic Fields**

**Document Identity**

(19)【発行国】	(19) [Publication Office]
日本国特許庁(JP)	Japan Patent Office (JP)
(12)【公報種別】	(12) [Kind of Document]
公開特許公報(A)	Unexamined Patent Publication (A)
(11)【公開番号】	(11) [Publication Number of Unexamined Application]
特開平6-256714	Japan Unexamined Patent Publication Hei 6- 256714
(43)【公開日】	(43) [Publication Date of Unexamined Application]
平成6年(1994)9月13日	1994 (1994) September 13*

**Public Availability**

(43)【公開日】	(43) [Publication Date of Unexamined Application]
平成6年(1994)9月13日	1994 (1994) September 13*

**Technical**

(54)【発明の名称】	(54) [Title of Invention]
塗料組成物	PAINT COMPOSITION
(51)【国際特許分類第5版】	(51) [International Patent Classification, 5th Edition]
C09D175/04 PHP 8620-4J	C09D175/04 PHP 8620-4J
PHQ 8620-4J	PHQ 8620-4J
5/00 PSD 6904-4J	5/00 PSD 6904SD J
163/00 PKK 8830-4J	163/00 PKK 8830-4J
【請求項の数】	[Number of Claims]
1	1
【出願形態】	[Form of Application]
OL	OL
【全頁数】	[Number of Pages in Document]
6	6

**Filing**

【審査請求】	[Request for Examination]
未請求	Unrequested
(21)【出願番号】	(21) [Application Number]
特願平5-43462	Japan Patent Application Hei 5- 43462
(22)【出願日】	(22) [Application Date]
平成5年(1993)3月4日	1993 (1993) March 4*

**Parties****Applicants**

(71)【出願人】	(71) [Applicant]
【識別番号】	[Identification Number]
000001409	000001409
【氏名又は名称】	[Name]
関西ペイント株式会社	KANSAI PAINT CO. LTD. (DB 69-057-2714)
【住所又は居所】	[Address]
兵庫県尼崎市神崎町33番1号	Hyogo Prefecture Amagasaki City Kazaki-cho 33*1*

**Inventors**

(72)【発明者】	(72) [Inventor]
【氏名】	[Name]
藤原 英昭	Fujiwara **
【住所又は居所】	[Address]
兵庫県尼崎市神崎町33番1号 関西ペイント株式会社内	Hyogo Prefecture Amagasaki City Kazaki-cho 33*1* Kansai Paint Co. Ltd. (DB 69-057-2714) *
(72)【発明者】	(72) [Inventor]
【氏名】	[Name]
岡 茂良	Oka Shigeru *
【住所又は居所】	[Address]
兵庫県尼崎市神崎町33番1号 関西ペイント株式会社内	Hyogo Prefecture Amagasaki City Kazaki-cho 33*1* Kansai Paint Co. Ltd. (DB 69-057-2714) *
(72)【発明者】	(72) [Inventor]
【氏名】	[Name]
丸橋 紳嗣朗	Maruhashi Shin **
【住所又は居所】	[Address]
兵庫県尼崎市神崎町33番1号 関西ペイント株式会社内	Hyogo Prefecture Amagasaki City Kazaki-cho 33*1* Kansai Paint Co. Ltd. (DB 69-057-2714) *
(72)【発明者】	(72) [Inventor]
【氏名】	[Name]
伊藤 悟	Ito Satoru
【住所又は居所】	[Address]
神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関西ペイント株式会社内	Kanagawa Prefecture Hiratsuka City Higashi Yawata 4-Chome 17-1 Kansai Paint Co. Ltd. (DB 69-057-2714) *

**Agents**

(74)【代理人】	(74) [Attorney(s) Representing All Applicants]
-----------	--

【弁理士】

[Patent Attorney]

【氏名又は名称】

[Name]

三枝 英二（外4名）

Saegusa \*\* (\*4 persons)

**Abstract**

(57)【要約】

(57) [Abstract]

**【目的】**

[Objective]

本発明は、耐チッピング性の優れた塗料組成物を提供することを目的とする。

this invention designates that paint composition where chipping resistance is superior is offered as objective.

**【構成】**

[Constitution]

本発明の塗料組成物は、(A)ウレタン変性ポリエスル樹脂、(B)ブロックポリイソシアネート化合物、(C)メラミン樹脂、(D)エポキシ樹脂及び(E)顔料を主成分とし、且つ(E)成分の含有率が上記(A)～(D)成分の合計量に対し 200~300 重量%であり、しかも硬化塗膜中 43~75 容量%である塗料組成物である。

paint composition of this invention designates (A) urethane-modified polyester resin , (B) block polyisocyanate compound , (C) melamine resin , (D) epoxy resin and (E) pigment as main component , at same time content of the (E) component with 200 - 300 weight %, furthermore it is a paint composition which is 43 -75 volume % in cured paint film description above (A) - vis-a-vis total amount of (D) component .

**Claims**

[Claim(s)]

**【特許請求の範囲】**

[Claim 1]

**【請求項 1】**

(A)ウレタン変性ポリエスル樹脂、(B)ブロックポリイソシアネート化合物、(C)メラミン樹脂、(D)エポキシ樹脂及び(E)顔料を主成分とし、且つ(E)成分の含有率が上記(A)～(D)成分の合計量に対し 200~300 重量%であり、しかも硬化塗膜中 43~75 容量%であることを特徴とする塗料組成物。

[Description of the Invention]

**Specification**

[0001]

**【発明の詳細な説明】**

[Field of Industrial Application]

**【0001】**

this invention regards paint composition where especially chipping resistance is superior.

**【産業上の利用分野】**

[0002]

[Prior Art And Problems To Be Solved By The Invention]

**【0002】**

In bottom part , locker section and door bottom etc of automobile outside surface as for coating which coating is done, while running gravel and stone or other impact destruction to leap are received, in localized coating impact peels off in lump , generally known "chipping phenomenon" \* sees mainly and is received.

As a result, as coating external appearance decreases, metal

その結果、塗膜外観が低下すると共に、塗膜剥離

離部分から被塗物である金属基材が露出し、そこから錆が発生するを避け得なくなる。

## 【0003】

従来、このチッピングによる塗膜の剥離等を防止するための耐チッピング性塗料として種々のものが知られており、例えば、ウレタン変性ポリエステル樹脂、メラミン樹脂及びエポキシ樹脂を主成分とする耐チッピング塗料が多く使用されている。

しかしながら、斯かる塗料は、実用的な耐チッピング性能を得るために約  $150 \mu\text{m}$  以上の厚さに塗装しなければならず、その結果、車体重量が増加する、塗装工数が煩雑になる、コストがアップする等の欠点を有している。

しかも、塗膜が硬化前にタレたり、ワキが発生しやすいという問題をも有している。

而して当業界ではこれらの欠点の解消がされた耐チッピング塗料の出現が強く望まれている。

## 【0004】

本発明者らはこれらの欠点を解消した耐チッピング塗料を開発すべく鋭意研究を行なった結果、下記の塗料組成物が本発明の所期の目的を達成し得ることを見い出し、ここに本発明を完成した。

本発明の特徴は、上記のウレタン変性ポリエステル樹脂、メラミン樹脂及びエポキシ樹脂を主成分とする耐チッピング塗料において、架橋剤としてメラミン樹脂とブロックポリイソシアネート化合物とを併用すること並びに顔料の重量含有率及び硬化塗膜中の容量含有率を特定の範囲に調整したところにある。

## 【0005】

即ち、本発明は、(A)ウレタン変性ポリエステル樹脂、(B)ブロックポリイソシアネート化合物、(C)メラミン樹脂、(D)エポキシ樹脂及び(E)顔料を主成分とし、且つ該(E)成分の含有率が上記(A)~(D)成分の合計量に対し 200~300 重量%であり、しかも硬化塗膜中 43~75 容量%であることを特徴とする塗料組成物に係る。

## 【0006】

以下に本発明の塗料組成物を構成する各成分について説明する。

substrate which is a item being painted from paint peeling portion exposes, rust stops being possible to avoid occurs fromthere.

## [0003]

Until recently, various ones are known as chip-resistant paint in order to preventexfoliation etc of coating with this chipping , chip-resistant paint whichdesignates for example urethane-modified polyester resin , melamine resin and epoxy resin as main component is mainly used.

But, such paint does not become if in order to obtain practical chipping resistance talent coating it does not do in thickness of approximately  $150\mu\text{m}$  or greater ,as a result, vehicle body weight increases, coating fabrication steps becomes troublesome, costhas had or other deficiency which up is done.

Furthermore, coating drip is enough before hardening, it haspossessed also problem that crack is easy to occur.

Therefore with this industry appearance of chip-resistant paint where cancellationof these deficiency is done is strongly desired.

## [0004]

these inventors in order that chip-resistant paint which cancels these deficiency isdeveloped discovering fact that result and below-mentioned paint composition which did diligent research can achieve anticipated objective of this invention ,completed this invention here.

As for feature of this invention , are weight content of thing and pigment which jointly use melamine resin and block polyisocyanate compound in above-mentioned urethane-modified polyester resin , melamine resin and chip-resistant paint which designates epoxy resin as main component , as crosslinking agent and place where volume content in cured paint film was adjusted specificrange.

## [0005]

Namely, this invention designates (A ) urethane-modified polyester resin , (B ) block polyisocyanate compound , (C ) melamine resin , (D ) epoxy resin and (E ) pigment as main component , at same time content of said (E ) component with 200 - 300 weight %, furthermore relates to paint composition whichdesignates that it is 43 - 75 volume % in cured paint film as featuredescription above (A ) - vis-a-vis total amount of (D ) component .

## [0006]

You explain concerning each component which paint composition of this invention the configuration is done below.

【0007】

(A)成分:ウレタン変性ポリエステル樹脂

これは、ポリエステルポリオールと主としてジイソシアネートとを水酸基過剰の比率で反応させることによって得られる樹脂で、1分子中に2個以上の水酸基を有していることが好ましい。

【0008】

ポリエステルポリオールは多塩基酸と多価アルコールとをエステル化反応させてなる1分子中に2個以上の水酸基を有する樹脂である。

【0009】

多塩基酸は1分子中に2個以上のカルボキシル基を有する化合物で、例えば、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、トリメリット酸、ピロメリット酸及びこれらの無水物等の芳香族酸;コハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸及びこれらの無水物等の脂肪族酸;テトラヒドロフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、テトラブロムフタル酸、テトラクロルフタル酸、ヘット酸、ハイミック酸及びこれらの無水物等の脂環族酸;等が挙げられる。

【0010】

また、多価アルコールは1分子中に2個以上の水酸基を有する化合物で、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、ヘキサンジオール、ジエチレングリコール、ネオペンチルグリコール、水添ビスフェノールA、グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン及びペンタエリトリット等が挙げられる。

【0011】

これらの多塩基酸及び多価アルコールは、それぞれ1種もしくは2種以上を使用できる。

更に、カプロラクトンの開環反応によって得られるポリエステル化合物もポリエステルポリオールとして使用できる。

【0012】

本発明では、上記ポリエステルポリオールとして、上記の芳香族酸等の硬質成分を含む硬質ポリエステル樹脂と、アジピン酸のような脂肪酸、ヘキサンジオール等の直鎖状グリコール及びカプロラクトン等のような軟質成分を含む軟質ポリエステル樹脂とを併用することが好ましい。

その場合、両者の比率は、特に制限されないが、両成分の合計重量に基づいて、硬質ポリエステル樹脂が10~50重量%、軟質ポリエステル

[0007]

(A ) component :urethane-modified polyester resin

As for this, diisocyanate with resin which is acquired by factthat it reacts with ratio of hydroxy group excess , it is desirable polyester polyol and mainly to have possessed hydroxy group of 2 or more in 1 molecule .

[0008]

polyester polyol esterification reaction doing polybasic acid and polyhydric alcohol , is resin whichpossesses hydroxy group of 2 or more in 1 molecule which becomes.

[0009]

As for polybasic acid with compound which possesses carboxyl group of 2 or more in 1 molecule , you can list for example phthalic acid , isophthalic acid , terephthalic acid , trimellitic acid , pyromellitic acid and these anhydride or other aromatic acid ;succinic acid , adipic acid , azelaic acid , sebatic acid , maleic acid , fumaric acid , itaconic acid and these anhydride or other aliphatic acid ;tetrahydrophthalic acid , hexahydrophthalic acid , tetra bromo phthalic acid , tetrachloro phthalic acid , HET acid , himic acid andthese anhydride or other cycloaliphatic acid ; etc.

[0010]

In addition, as for polyhydric alcohol with compound which possesses hydroxy group of 2 or more in 1 molecule , you can list for example ethyleneglycol , propylene glycol , butylene glycol , hexanediol , diethylene glycol , neopentyl glycol , hydrogenated bisphenol A, glycerine , trimethylol ethane , trimethylolpropane and pentaerythritol etc.

[0011]

These polybasic acid and polyhydric alcohol can use one, two or more kinds respectively.

Furthermore, you can use polyester compound which is acquired with ring-opening reaction of caprolactone as polyester polyol .

[0012]

With this invention , it is desirable to jointly use flexible polyester resin whichincludes aliphatic acid , hexanediol or other straight chain glycol and caprolactone or other flexible component like hard polyester resin and adipic acid whichinclude above-mentioned aromatic acid or other hard component as above-mentioned polyester polyol .

In that case, ratio of both is not restricted especially. On basis of total weight of both components , hard polyester resin 10 - 50 weight %, flexible polyester resin aresuitable range of 90 -

樹脂が 90~50 重量%の範囲が特に適している。

**[0013]**

本発明において、硬質ポリエステル樹脂とは、芳香環(例えば、ベンゼン環やナフタレン環等)を有する化合物を一部もしくは全部に使用してなるポリエステル樹脂であり、一方、軟質ポリエステル樹脂とは、直鎖状グリコール、直鎖状ジカルボン酸及びカプロラクトンを一部もしくは全部に使用してなる、ベンゼン環やナフタレン環等の芳香環を含まないポリエステル樹脂を意味する。

**[0014]**

上記ポリエステルポリオールと反応せしめられるポリイソシアネート化合物は、1 分子中に遊離のイソシアネート基を 2 個以上有する化合物である。

具体的には、ヘキサメチレンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、リジンジイソシアネート及びトリメチレンジイソシアネート等の脂肪族ジイソシアネート;イソホロジイソシアネート、メチレンビス(シクロヘキシリソシアネート)及びシクロヘキサンジイソシアネート等の脂環族ジイソシアネート;キシレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、ナフタレンジイソシアネート及びビフェニレンジイソシアネート等の芳香族ジイソシアネート;等が挙げられる。

これらは 1 種もしくは 2 種以上使用することができる。

このうち、本発明の(A)成分には、脂肪族ジイソシアネート等を使用することが特に好ましい。

**[0015]**

上記ポリエステルポリオールとポリイソシアネート化合物との反応には通常のウレタン化反応の反応条件を広く適用することができる。

**[0016]**

本発明で使用される(A)成分の数平均分子量としては 15000~35000 の範囲内が、また水酸基価としては 50~200 の範囲内が好ましい。

**[0017]**

(B)成分:ブロックポリイソシアネート化合物

これは、ポリイソシアネート化合物が有する遊離のイソシアネート基の殆どもしくは全てを活性水素を有するブロック剤で封鎖してなる化合物であって、ブロック剤の解離温度以上に加熱する

50 weight % especially..

**[0013]**

Regarding to this invention, polyester resin which hard polyester resin , using compound which possesses aromatic ring (for example benzene ring and naphthalene ring etc) for part or all , with polyester resin which becomes, on one hand, flexible polyester resin , using straight chain glycol , straight chain dicarboxylic acid and caprolactone for the part or all , becomes, does not include benzene ring and naphthalene ring or other aromatic ring is meant.

**[0014]**

Above-mentioned polyester polyol and reaction polyisocyanate compound which is obtained is compound which 2 or more it possesses free isocyanate group in 1 molecule .

Concretely, hexamethylene diisocyanate , trimethyl hexamethylene diisocyanate , lysine diisocyanate and trimethylene diisocyanate or other aliphatic diisocyanate :isophorone diisocyanate , methylene bis (cyclohexyl isocyanate ) and you can list cyclohexane diisocyanate or other cycloaliphatic diisocyanate ;xylene diisocyanate , toluene diisocyanate , diphenylmethane diisocyanate , naphthalene diisocyanate and biphenylene diisocyanate or other aromatic diisocyanate ; etc.

one, two or more kinds you can use these.

Inside this , especially it is desirable in (A ) component of the this invention to use aliphatic diisocyanate etc.

**[0015]**

reaction condition of conventional urethane forming reaction can be applied to reaction with theabove-mentioned polyester polyol and polyisocyanate compound widely.

**[0016]**

As number average molecular weight of (A ) component which is used with this invention insideof range of 15000 - 35000, inside range 50 - 200 is desirable inaddition as hydroxyl number .

**[0017]**

(B ) component :block polyisocyanate compound

It is something where capped chain doing majority or all of the free isocyanate group which polyisocyanate compound has with blocking agent which possesses active hydrogen ,when with compound which becomes, it heats to

と、ブロック剤が解離して、遊離のイソシアネート基が再生し、架橋剤として機能するものである。

## 【0018】

上記ポリイソシアネート化合物としては、前記(A)成分の調製に使用するに例示したポリイソシアネート化合物から選ばれる 1 種もしくは 2 種以上がいずれも使用できる。

## 【0019】

ブロック剤としては、イソシアネート基と反応し得る活性水素を有する化合物であって、例えば、フェノール、クレゾール及びブチルフェノール等のフェノール系ブロック剤;  $\epsilon$ -カプロラクタム、 $\delta$ -バレロラクタム及び $\gamma$ -チロラクタム等のラクタム系ブロック剤; メタノール、エタノール、プロパノール、ベンジルアルコール、メトキシメタノール、グリコール酸、乳酸及び乳酸メチル等のアルコール系ブロック剤; ホルムアミドオキシム、アセトアルドオキシム、アセトオキシム、ベンゾフェノンオキシム及びシクロヘキサンオキシム等のオキシム系ブロック剤; マロン酸ジメチル、アセト酢酸エチル及びアセチルアセトン等の活性メチレン系ブロック剤; ブチルメルカプタン、ヘキシルメルカプタン、ドデシルメルカプタン、チオフェノール及びエチルチオフェノール等のメルカプタン系ブロック剤; アセトアニリド、アクリルアミド及び酢酸アミド等の酸アミド系ブロック剤、コハク酸イミド及びフタル酸イミド等のイミド系ブロック剤; ジフェニルアミン、フェニルナフチルアミン、ナフチルアミン及びカルバゾール等のアミン系ブロック剤; イミダゾール及びエチルイミダゾール等のイミダゾール系ブロック剤; 尿素、チオ尿素及びエチレン尿素等の尿素系ブロック剤; 亜硫酸ソーダ及び亜硫酸カリ等の亜硫酸系ブロック剤; 等が挙げられる。

これらは 1 種もしくは 2 種以上使用できる。

このうち、特にラクタム系ブロック剤やオキシム系ブロック剤を使用することが好ましい。

## 【0020】

## (C)成分: メラミン樹脂

メラミンにホルムアルデヒドを反応させてなるメチロール化メラミン、又はこのメチロール化メラミンに炭素数 1~6 の 1 倍アルコールを反応させてなるエーテル化物等が使用できる。

炭素数 1~6 の 1 倍アルコールとしては、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール及びこれらの異

dissociated temperature or higher of blocking agent ,blocking agent doing dissociated , free isocyanate group regeneration does this, functions as crosslinking agent .

## [0018]

As above-mentioned polyisocyanate compound , in each case can use one, two or more kinds which is chosen from polyisocyanate compound which was illustrated in order to use for manufacturing aforementioned (A ) component .

## [0019]

As blocking agent , with compound which possesses active hydrogen which can reactwith isocyanate group , for example phenol , cresol and butylphenol or other phenol type blocking agent ;ep -caprolactam , the;de -valerolactam and the;ga -butyrolactam or other lactam youcan list blocking agent ;methanol , ethanol , propanol , benzyl alcohol , methoxy methanol , glycolic acid , lactic acid and methyl lactate or other alcohol blocking agent ;formamide oxime , aceto aldoxime , aceto oxime , benzophenone oxime and cyclohexane oxime or other oxime blocking agent ;dimethyl malonate , ethyl acetoacetate and acetylacetone or other active methylene blocking agent ;butyl mercaptan , hexyl mercaptan , dodecyl mercaptan , thiophenol and ethyl thiophenol or other mercaptan blocking agent ;acetanilide , acrylamide and acetic acid amide or other acid amide type blocking agent , succinimide and phthalic acid imide or other imide blocking agent ;diphenylamine , phenyl naphthyl amine , naphthyl amine and carbazole or other amine type blocking agent ;imidazole and ethyl imidazole or other imidazole-based blocking agent :urea , thiourea and ethylene urea or other urea type blocking agent ;sodium sulfite and potassium sulfite or other sulfurous acid blocking agent ; etc.

one, two or more kinds you can use these.

Inside this , especially lactam blocking agent and using oxime blocking agent are desirable.

## [0020]

## (C ) component :melamine resin

formaldehyde reacting, reacting, etherified product etc which becomes can use the monohydric alcohol of carbon number 1~6 for methylolated melamine , or this methylolated melamine which becomes in the melamine .

As monohydric alcohol of carbon number 1~6, you can list for example methanol , ethanol , propanol , butanol , pentanol , hexanol and these isomer etc.

性体等が挙げられる。

これらのアルコールによるエーテル化はメチロール化メラミンが有するメチロール基の全てをエーテル化(フルエーテル化)してもよいが、部分的であってもよい。

また、上記メチロール化も、メラミン骨格の N 原子に結合する水素原子の全てをメチロール化したもの、もしくは部分的にメチロール化してイミノ基(-NH)を残存せしめたものであっても差支えない。

#### 【0021】

特に、本発明の(C)成分としては、イミノ基含有メラミン樹脂(エーテル基が併存してもよい)とエーテル化メラミン樹脂(イミノ基含有せず)との混合物を使用することが好ましい。

該両メラミン樹脂の混合比率は特に制限されないが、例えば両成分の合計重量を基準に、イミノ基含有メラミン樹脂が 30~50 重量%、エーテル化メラミン樹脂が 70~50 重量%の範囲が適している。

#### 【0022】

##### (D)成分:エポキシ樹脂

これは、1 分子中に 2 個以上なエポキシ基を有する樹脂であり、それ自体既知のものが使用できる。

#### 【0023】

具体的には、ポリフェノールをエピクロルヒドリンと反応させることによって得られるポリフェノールのグリジルエーテルが好適である。

ここで使用できるポリフェノールとしては、例えば、ビス(4-ヒドロキシフェニル)-2,2-プロパン、4,4-ジヒドロキシベンゾフェノン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1,1-エタン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1,1-イソブタン、ビス(4-ヒドロキシ-tert-ブチル-フェニル)-2,2-プロパン、ビス(2-ヒドロキシナフチル)メタン、1,5-ジヒドロキシナフタレン、ビス(2,4-ジヒドロキシフェニル)メタン、テトラ(4-ヒドロキシフェニル)-1,1,2,2-エタン、4,4'-ジヒドロキシフェニルエーテル、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルファン、フェノールノボラック及びクレゾルノボラック等が挙げられる。

このうち、ビスフェノールタイプのものが適している。

#### 【0024】

##### (D)成分としては、エポキシ当量 180~500、好ま

etherification is good (full etherification ) all of methylool group which methylolated melamine has the etherification with these alcohol , but it is good even with partial .

In addition, above-mentioned methylation , those which all of the hydrogen atom which is connected to N atom of melamine skeleton methylation are done. Or partially methylation doing, imino group (-NH ) being something which remains, there is no inconvenience.

#### [0021]

Especially, imino group-containing melamine resin (ether group may coexist) with etherified melamine resin (imino group-containing it does not do) with it is desirable as the(C) component of this invention , to use blend .

mixing ratio of said both melamine resin especially is not restricted. total weight of for example both components imino group-containing melamine resin 30 - 50 weight %, etherified melamine resin range of 70 - 50 weight % are suitable for reference .

#### [0022]

##### (D ) component :epoxy resin

As for this, 2 or more with resin which possesses epoxy group , you can use that itself known ones in 1 molecule .

#### [0023]

Concretely, polyphenol glycidyl ether of polyphenol which is acquired by the fact that it reacts with epichlorohydrin is ideal.

for example bis (4 -hydroxyphenyl ) - 2 and 2 -propane , 4, 4 -dihydroxy benzophenone , bis (4 -hydroxyphenyl ) - 1 and 1 -ethane , bis (4 -hydroxyphenyl ) - 1 and 1 -isobutane , bis (4 -hydroxy -t- butyl -phenyl ) - 2 and 2 -propane , bis you can list (2 -hydroxy naphthyl ) methane , 1, 5-dihydroxy naphthalene , bis (2 and 4 -dihydroxy phenyl ) methane , tetra (4 -hydroxyphenyl ) - 1, 1, 2 and 2 -ethane , 4, 4\*-dihydroxy diphenylether , 4, 4\*-dihydroxy biphenyl sulfone , phenol novolak and cresol novolak etc as polyphenol which can be used here.

Inside this , those of bisphenol type are suitable.

#### [0024]

As (D ) component , those of range of epoxy equivalent

しくは 180~200 の範囲のものが好ましい。

【0025】

(E)成分:顔料

通常の塗料用顔料を使用でき、特に制限はない。

具体的には、チタン白、亜鉛華、カーボンブラック、ベンガラ、シアニングリーン及びシアニンブルー等の着色顔料;亜鉛末、ジンククロメート、ストロンチウムクロメート、塩基性クロム酸鉛及び雲母状酸化鉄等の防錆顔料;炭酸カルシウム、クレー、珪藻土、ホワイトカーボン、ペントナイト、タルク、沈降性炭酸マグネシウム、炭酸バリウム及び硫酸バリウム等の体质顔料、等が好適である。

更に、ガラスピース及び雲母粉等も使用できる。

このうち、チタン白、珪藻土、炭酸バリウム、タルク、カーボンブラック等を使用することが好ましい。

【0026】

本発明の塗料組成物は上記(A)、(B)、(C)、(D)及び(E)成分を主成分とするものである。

(A)成分は塗膜を形成する基体樹脂であって、ウレタン変性することによって耐チッピング性を向上させると共に、他の塗膜の基本的性能を維持する。

(B)及び(C)成分は、加熱により(A)成分と架橋反応する硬化剤(架橋剤)として作用する。

この両成分を併用することによって、塗膜の可撓性と硬化性とのバランスが優れ、140 deg C以下の温度でも十分に架橋硬化し、耐チッピング性も良好である、等の技術的效果が得られたのである。

従つて、上記両成分のいずれかが欠けても本発明の目的は達成されない。

例えば(B)成分が欠如すると可撓性が不十分になり、それに伴つて耐チッピング性も低下する。

一方、(C)成分が欠如すると140 deg C以下の加熱温度では架橋反応が十分でなく、チッピング剥離が増大し、しかも架橋硬化前に塗膜のタレ抵抗性が低下するので好ましくない。

180~500, preferably 180~200 are desirable.

[0025]

(E ) component :pigment

Be able to use pigment for conventional paint , there is not especially restriction.

Concretely, titanium white , zinc white , carbon black , ferric oxide , cyanine green and cyanine blue or other coloring pigment ;zinc dust , zinc chromate , strontium chromate , basic lead chromate and micaceous iron oxide or other rust prevention pigment ;calcium carbonate , clay , silicon algae earth,white carbon , bentonite (DANA 71.3.1a.1-2 ), talc , sedimentary magnesium carbonate , barium carbonate and barium sulfate or other extender , etc are ideal.

Furthermore, you can use also glass beads and mica decimeter etc.

Inside this , it is desirable to use titanium white , silicon algae earthand barium carbonate , talc , carbon black etc.

[0026]

paint composition of this invention description above (A) , (B) ,(C) ,(D) and issomething which designates (E) component as main component .

(A ) component as with substrate resin which forms coating , chipping resistance itimproves by fact that urethane-modified it does, maintains basic performance ofother coating .

(B ) and (C ) component operates with heating (A ) component and curing agent which crosslinking reaction is done (crosslinking agent ) as.

By fact that this both components is jointly used, balance of flexibility and curability of coating is superior, even with temperature of 140 deg C or less crosslink curing does in fully , also chipping resistance is satisfactory,or other technical effect acquired.

Therefore, any of above-mentioned both components being lacking, the objective of this invention is not achieved.

When for example (B ) component lacks, flexibility becomes insufficient , also the chipping resistance decreases attendant upon that.

On one hand, when (C ) component lacks, with heating temperature of 140 deg C orless crosslinking reaction not to be a fully , chipping exfoliation to increase,furthermore because drip resistance of coating decreases before crosslink curing ,it is not desirable.

また、(D)成分は被塗面との付着性を向上させ、それに伴って耐チッピング性も向上せしめる。

更に、(E)成分の配合量を上記した範囲に特定することによって、耐チッピング性、塗膜のタレ抵抗性等を向上せしめ、しかもワキ発生防止も可能となった等の技術的効果が發揮される。

## 【0027】

本発明の塗料組成物における上記(A)、(B)、(C)、(D)及び(E)成分の構成比率は次の通りである。

## 【0028】

まず、(A)、(B)、(C)及び(D)成分の合計重量を基準にして、(A)成分は 50~70 重量%、特に 55~65 重量%、(B)成分は 5~20 重量%、特に 8~15 重量%、(C)成分は 10~30 重量%、特に 12~28 重量%及び(D)成分は 1~10 重量%、特に 3~6 重量%が、それぞれ好ましい。

そして、(E)成分は、上記(A)、(B)、(C)及び(D)成分の合計重量に対して 200~300 重量%、好ましくは 220~260 重量%であって、しかも本発明の塗料組成物によって形成される硬化塗膜中における含有率が 43~75 容量%、特に好ましくは 45~60 容量%である。

(E)成分の含有率が(A)~(D)成分の合計重量に対して 200 重量%より少なくなるとタレやワキ等が発生し易くなり、一方逆に 300 重量%より多くなると塗膜の平滑性、耐チッピング性等が低下するので、いずれも好ましくない。

また、硬化塗膜中における(E)成分の含有率が 43 容量%より少なくなるとタレやワキ等が発生し易くなり、一方逆に 75 容量%より多くなると塗膜の平滑性、耐チッピング性等が低下するので、いずれも好ましくない。

## 【0029】

本発明の塗料組成物は上記(A)~(E)成分を有機溶剤に混合分散せしめることによって得られる。

これら成分の混合分散は既知の装置や器具を用いて行なうことができる。

該塗料組成物には、(A)~(E)成分に加えて、更に、顔料分散剤、消泡剤、硬化調整剤及び沈降防止剤等を必要に応じて適宜配合できる。

In addition, (D) component chipping resistance improves adhesiveness of coated surface improving, attendant upon that.

Furthermore, by fact that specific it does, drip resistance etc of the chipping resistance, coating improving, furthermore or other technical effect to which also cracking prevention has become possible is shown in range which inscribed compounded amount of (E) component .

## [0027]

Description above in paint composition of this invention (A), (B), (C), (D) and the proportion of (E) component is as follows.

## [0028]

First, as for (A) component as for 50 - 70 weight %, especially 55 - 65 weight %, (B) component as for 5 - 20 weight %, especially 8 - 15 weight %, (C) component as for 10 - 30 weight %, especially 12 - 28 weight % and (D) component 1 - 10 weight %, especially 3 - 6 weight %, are desirable respectively (A), (B), (C) and with total weight of (D) component as reference.

And, as for (E) component , description above (A), (B), (C) and vis-a-vis total weight of (D) component with 200 - 300 weight %, preferably 220~260 weight %, furthermore content in in cured paint film which is formed with paint composition of this invention is 43 - 75 volume %, particularly preferably 45~60 volume %.

When it decreases than 200 weight %, content of (E) component (A) -vis-a-vis total weight of (D) component drip and crack etc to be likely to occur, when on one hand it becomes conversely more than 300 weight %, because smoothness , chipping resistance etc of coating decreases, none isdesirable.

In addition, when content of (E) component in in cured paint film decreasesthan 43 volume % drip and crack etc to be likely to occur, whenon one hand it becomes conversely more than 75 volume %, because the smoothness , chipping resistance etc of coating decreases, none is desirable.

## [0029]

paint composition of this invention description above (A) - is acquired (E) component by fact that blending it does in organic solvent .

To do making use of known device and tool it is possible the blending of these component .

Furthermore, dispersant , foam inhibitor , curing regulator and antisettling agent etc according to need can be combinedappropriately in said paint composition (A) - in addition to E component .

## 【0030】

本発明の塗料組成物は既知の方法で塗装することができ、その膜厚は制限されないが、75~120 μm 程度の薄膜でも耐チッピング性を十分に向上させるこができる。

そして、該塗膜は 125~160 deg C に加熱することによって架橋硬化する。

## 【0031】

## 【発明の効果】

本発明の塗料組成物によって得られる効果は次の通りである。

## 【0032】

(1) 薄膜でも耐チッピング性を十分向上させることができる。

即ち、従来の耐チッピング用塗料では 150 μm 以上の膜厚が必要であったが、本発明の塗料では 75~120 μm 程度の薄膜でも、従来のものと同等もしくはそれ以上の耐チッピング性を有している。

従って、塗装製品の軽量化、コストダウン、塗装工数の低減等が可能となった。

## 【0033】

(2) 塗膜を低温で硬化させることができた。

従来の上記耐チッピング性塗料では少なくとも 140 deg C に加熱することが必要であったが、本発明の塗料では 140 deg C 以下の温度で硬化できるので有利である。

## 【0034】

(3) 上記のごとく薄膜塗装が可能なので、タレやワキ等発生が皆無となり、仕上り塗膜の平滑性、鮮映性及び光沢等が改良された。

## 【0035】

(4) 本発明の塗料塗膜はタレやワキ等が発生し難い。

現実的には、タレやワキ等の発生膜厚は、その目標値の 2 倍が必要とされており、例えは目標値が 75~120 μm 程度薄膜でも、その 2 倍の 150~240 μm の膜厚でタレやワキ等が発生しないことが要求されるが、本発明のとりはこの要求を十分に満足し、240 μm であってもタレやワ

addition to (E ) component .

## [0030]

paint composition of this invention can do coating with known method , the membrane thickness is not restricted. It improves chipping resistance to fully it is possible even with lamella of 75 - 120;μm extent .

And, crosslink curing it does said coating by fact that it heats to 125 -160 deg C.

## [0031]

## [Effects of the Invention]

Effect which is acquired with paint composition of this invention is asfollows.

## [0032]

chipping resistance fully it can improve even with (1) lamella .

Namely, with paint for conventional resistance chipping membrane thickness of 150;μm or greater was necessary, but with paint of this invention , it haspossessed chipping resistance of equality to conventional ones or above that even with lamella of 75 - 120;μm extent .

Therefore, decrease etc of weight reduction , cost reduction , coating fabrication steps of coating product became possible.

## [0033]

It became possible to harden (2) coating with low temperature .

With conventional above-mentioned chip-resistant paint it was necessary at least to heat to 140 deg C, but because it can harden with paint of this invention with temperature of 140 deg C or less, it is profitable.

## [0034]

As though it is a (3) description above, because lamella coating is possible,occurrence such as drip and crack became nil, smoothness , reflectivity and gloss etc of finish coating were improved.

## [0035]

paint coating of (4) this invention is difficult to occur drip and the crack etc.

Actually, as for drip and crack or other departure raw film thickness,goal value 2 -fold are needed, as for proverb goal value , 2-fold drip and crack etc not occurring with membrane thickness of 150- 240;μm is required with as much as 75 - 120;μm extent lamella , buttaking this invention satisfies this request with fully , drip and crack or other occurrence are

キ等の発生は認められない。

【0036】

【実施例】

以下に実施例を掲げて本発明をより一層明らかにする。

尚、以下における「部」及び「%」は、いずれも原則として重量に基づく。

【0037】

I.試料

(1)(A)成分;

硬質ポリエステル樹脂:イソフタル酸 100.53 部、トリメチロールプロパン 17.25 部、1,6-ヘキサンジオール 35.73 部及び 1,3-ブチレン glycol 29.49 部を用いてなるポリエステル樹脂。

水酸基価 136、数平均分子量約 1100 であった。

【0038】

軟質ポリエステル樹脂:ポリカプロラクトンポリオール(「プラクセル 308」、ダイセル(株)製、商品名)。

水酸基価 200、数平均分子量約 850 であった。

【0039】

ウレタン変性ポリエステル樹脂:硬質ポリエステル樹脂 39 部、軟質ポリエステル樹脂 50 部及びヘキサメチレンジイソシアネート 11 部を反応させてウレタン変性ポリエステル樹脂を得た。

水酸基価は 86、酸価 5 及び数平均分子量は 2650 であった。

【0040】

(2)(B)成分;

(B-1):  $\epsilon$  カプロラクタムでフルブロックしたヘキサンメチレンジイソシアネート

(B-2):メチルエチルケトンオキシムでフルブロックしたリジンジイソシアネート

(3)(C)成分;

(C-1):イミノ基含有メラミン樹脂(「サイメル 703」、三井サイアナミド(株)製、商品名)

(C-2):アルキルエーテル化メラミン樹脂(「ユーバン 28SE」、三井東圧化学(株)製、商品名、イミノ基含有せず)

recognized with less than 240; $\mu$ m m .

[0036]

[Working Example(s)]

Putting out Working Example below, it makes this invention further clear.

Furthermore "part" and "%" in below in each case are based on weight as principle.

[0037]

I.specimen

(1) (A ) component ;

polyester resin . which becomes hard polyester resin :isophthalic acid 100.53 section and trimethylolpropane 17.25 section, 1 and 6 -hexanediol 35.73 section and 1 and 3 -butylene glycol 29.49 making use of section

hydroxyl number 136, number average molecular weight approximately 1100 was.

[0038]

flexible polyester resin :polycaprolactone polyol ("Placel 308 " Daicel Chemical Industries Ltd. (DB 69-054-0729 ) make, tradename ).

hydroxyl number 200, number average molecular weight approximately 850 was.

[0039]

urethane-modified polyester resin :hard polyester resin 39 section, flexible polyester resin 50 section and hexamethylene diisocyanate 11 section reacting,it acquired urethane-modified polyester resin .

As for hydroxyl number 86, as for acid number 5 and number average molecular weight 2650 was.

[0040]

(2) (B ) component ;

(B-1 ): With the;ep caprolactam full block hexane methylene diisocyanate which is done

With (B-2 ):methyl ethyl ketone oxime full block lysine diisocyanate which is done

(3) (C ) component ;

(C-1 ):imino group-containing melamine resin ("Cymel 703 " Mitsui Cyanamid Ltd. make and tradename )

(C-2 ):alkyl etherified melamine resin ("U-van 28SE " Mitsui Toatsu Chemicals Inc. (DB 69-053-6982 ) make, tradename , imino group-containing it does not do)

(4)(D)成分;

(D-1):「エポン 828」(シェル化学(株)製、商品名)

(D-2):「エポン 1001」(シェル化学(株)製、商品名)

(5)(E)成分;チタン白、バリタ、エロジル及びシリカを使用した。

【0041】

## II.実施例及び比較例

上記した各成分を下記表1に示した比率で混合分散して耐チッピング性塗料を得た。

【0042】

【表1】

	実 施 例		比 較 例	
	1	2	1	2
<b>A 成分</b>				
名称	A	A	A	A
量	60	67	60	67
<b>B 成分</b>				
名称	(B-1)	(B-2)	(B-1)	(B-1)
量	12	10	12	12
<b>C 成分</b>				
名称	(C-1)	(C-2)	(C-1)	(C-2)
量	9	13	6	12
<b>D 成分</b>				
名称	(D-1)	(D-2)	(D-1)	(D-1)
量	6	5	6	6
<b>E 成分</b>				
量 1	220	250	180	320
量 2	45	50	45	75

【0043】

注)量 1:(A)~(D)成分の合計量に対する重量%

【0043】

Note: quantity 1: (A ) - weight % for total amount of (D ) component

量 2:硬化塗膜中の顔料の容量%

表の(A)~(D)成分の配合量は固体分量。

**[0044]**

**III.性能試験結果**

カチオン電着塗料を塗装し加熱硬化せしめてなる鋼板に、上記実施例及び比較例で得られた耐チッピング性を膜厚(硬化塗膜に基づく、以下同様) $100\mu m$ になるように塗装し、 $130\text{ deg C}$ で18分加熱し硬化せしめ、次いで熱硬化性ポリエステル樹脂系中塗り塗料を膜厚 $30\mu m$ に塗装し $130\text{ deg C}$ で18分加熱硬化せしめた後、熱硬化性ポリエステル樹脂系上塗り着色塗料を膜厚 $30\mu m$ に塗装し $140\text{ deg C}$ で18分加熱硬化せしめた。

**[0045]**

実施例及び比較例で得た耐チッピング塗料の塗装性及び上記加熱硬化せしめた複層塗膜の性能試験を行なった。

その結果を表2に示す。

**[0046]**

**【表2】**

試験項目	実施例		比較例	
	1	2	1	2
<b>塗装性</b>				
タレ限界膜厚( $\mu m$ )	300	310	210	330
ワキ限界膜厚( $\mu m$ )	280	300	200	310
<b>塗膜性能</b>				
耐チッピング(m.m)	1.7	2.0	1.9	5.3
さび発生個数	0	0	0	3
仕上がり外観	○	○	○	×

**[0047]**

試験方法は次の通りである。

**[0048]**

タレ限界膜厚及びワキ限界膜厚:カチオン電着

volume % of pigment in quantitative 2:cured paint film

Chart (A) - as for compounded amount of (D) component solids content.

**[0044]**

**III.performance test result**

After coating it does cationic electrodeposited paint and thermosetting does and in steel plate which becomes, in order membrane thickness (It is based on cured paint film, following similarity) to become  $100\mu m$ , coating it does chipping resistance which is acquired with above-mentioned Working Example and Comparative Example, 18minutes heats with  $130\text{ deg C}$  and hardens, coating does thermosetting polyester resin-based intermediate coat paint next in membrane thickness  $30\mu m$  and with  $130\text{ deg C}$  18 minute thermosetting doing, coating it did thermosetting polyester resin-based topcoating colored paint in membrane thickness  $30\mu m$  and 18 minute thermosetting did with  $140\text{ deg C}$ .

**[0045]**

painting behavior and performance test of multilayer coating which above-mentioned thermosetting of chip-resistant paint which is acquired with Working Example and Comparative Example is done was done.

Result is shown in Table 2.

**[0046]**

**[Table 2]**

**[0047]**

test method is as follows.

**[0048]**

coating it did drip limit membrane thickness and crack limit

塗料を塗装し加熱硬化せしめてなる鋼板を準備した。

これを垂直にし、上記実施例及び比較例で得た耐チッピング塗料をエアレスプレー装置(日本グレイ株式会社製、商品名「グラコエアレス塗装機」)を用い、薄膜から順次厚膜になるように勾配塗装した。

塗装吐出圧は 120kg/cm<sup>2</sup>、チップは#2140 を使用した。

塗装後、室温で 7 分放置してから、130 deg C で 30 分加熱し硬化した。

タレやワキが発生しない最大膜厚を調べた。

#### 【0049】

耐チッピング:飛石試験機(スガ試験機(株)製、商品名、「飛石試験機 JA-400」)を使用し、-20 deg C において、粒径 4~6mm のみかけ石 400g を、射出空気圧 4kg/cm<sup>2</sup> で、上記上塗り塗装した試験塗板(射出口に対して 45 度傾斜させておく)に射出した。

試験塗板におけるチップ傷サイズの大きいものから 10 個選び、その平均チッピング剥離直径を調べた。

#### 【0050】

さび発生個数:このように耐チッピング試験後、5%の食塩水に室温 25 時間浸漬してから、1 週間外部に放置した後のさびの発生状況を調べた。

表中の数字は 1cm × 1cm 当りのさび発生個数である。

#### 【0051】

仕上がり外観:目視判定。

○は平滑性、鮮映性及び光沢等が良好、×は平滑性が劣り、鮮映性及び光沢等も十分でない、を示す。

membrane thickness :cationic electrodeposited paint and thermosetting did and itprepared steel plate which becomes.

It made this vertical, in order from lamella to become sequential thick film the chip-resistant paint which is acquired with above-mentioned Working Example and Comparative Example making use of airless spray device (Japan grey KK make and tradename " [gurakoearesu ] painting machine "), gradient coating it did.

As for coating discharge pressure as for 120 kg/cm <sup>2</sup>, chip # 2140 was used.

After after coating , 7 min leaving with room temperature , 30 minutes itheated with 130 deg C and hardened.

maximum membrane thickness where drip and crack do not occur was inspected.

#### 【0049】

Resistance chipping :flying stone test machine (Suga Test Instruments Co., Ltd. (DB 69-070-8508 ) make, tradename , "flying stone test machine JA-400 ") was used, mikage-ishi 400g of particle diameter 4~6mm , with injection air pressure 4kg/cm <sup>2</sup>, injection was done in test coating plate (45 -degree it inclines vis-a-vis injection mouth) which theabove-mentioned topcoat painting is done - in 20 deg C.

10 choosing and even chipping exfoliation diameter were inspected fromthose where [chiffu ] scar size in test coating plate is large.

#### 【0050】

Rusted number of occurrences :this way after resistance chipping testing, after room temperature 25 timesoaking in 5% saline , after leaving in 1 week outside , you inspected generation condition of rust.

numeral of in the table is rusted number of occurrences of 1 cm X per cm .

#### 【0051】

finishing external appearance :visual determination .

0 smoothness , reflectivity or gloss etc satisfactory, X smoothness beinginferior, either reflectivity or gloss etc is not fully , itsshows.